



(11)特許出願公開番号  
特開2001-96160  
(P2001-96160A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード*(参考)
B 0 1 J 23/72		B 0 1 J 23/72	M 4 G 0 4 0
27/182		27/182	M 4 G 0 6 9
27/19		27/19	M 4 H 0 0 6
29/072		29/072	M 4 H 0 3 9
29/46		29/46	M 5 H 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-275999	(71)出願人	000002967 ダイハツ工業株式会社 大阪府池田市ダイハツ町1番1号
(22)出願日	平成11年9月29日(1999.9.29)	(72)発明者	山田 浩次 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内
		(72)発明者	朝澤 浩一郎 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内
		(74)代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之 (外1名)

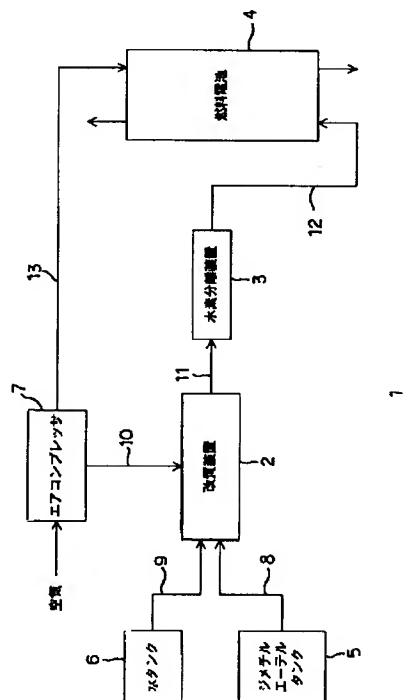
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジメチルエーテル改質触媒および燃料電池装置

(57) 【要約】

【課題】 ジメチルエーテルを改質して、より水素濃度の高い混合ガスを得ることができるジメチルエーテル改質触媒、および、そのジメチルエーテル改質触媒が用いられている燃料電池装置を提供すること。

【解決手段】 ジメチルエーテル改質触媒として、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸とを含有させる。そして、このジメチルエーテル改質触媒を用いた改質装置2によって得られた混合ガスを、燃料ガスとして燃料電池4に供給する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸とが含有されていることを特徴とする、ジメチルエーテル改質触媒。

【請求項2】 固体酸が、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライトからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のジメチルエーテル改質触媒。

【請求項3】 固体強酸が、固体化リン酸および／またはヘテロポリ酸であることを特徴とする、請求項1または2に記載のジメチルエーテル改質触媒。

【請求項4】 銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸、および、固体強酸が微細な形状であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のジメチルエーテル改質触媒。

【請求項5】 銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸、および、固体強酸の粒径が2mm以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のジメチルエーテル改質触媒。

【請求項6】 銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸との体積比が1:3～3:1の範囲にあることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のジメチルエーテル改質触媒。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のジメチルエーテル改質触媒が用いられ、ジメチルエーテルを改質することにより混合ガスを得る改質装置と、得られた混合ガスが、燃料ガスとして供給される燃料電池とを備えていることを特徴とする、燃料電池装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジメチルエーテル改質触媒、詳しくは、燃料電池の燃料ガスの原料として使用されるジメチルエーテルを改質するためのジメチルエーテル改質触媒、および、そのジメチルエーテル改質触媒が用いられている燃料電池装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、燃料電池として、プロトン導電性の固体高分子膜の両側に、アノードおよびカソードが配設される固体高分子型燃料電池が知られている。この固体高分子型燃料電池は、アノードに、主として水素からなる燃料ガスを供給するとともに、カソードに、空気などの酸化ガスを供給することによって、電気化学反応を生じさせ、固体高分子膜中においてプロトンを移動させることによって、起電力を発生させるものであり、燃料ガスの有する化学エネルギーを、直接電気エネルギーに変換することができ、エネルギー効率が良いものとして知られている。

【0003】このような固体高分子型燃料電池において、アノードに供給するための燃料ガスは、例えば、原料としてメタノールを用い、このメタノールを水蒸気と

接触させて改質することにより得ることがよく知られており、そのような改質には、通常、Cu-Zn系触媒が広く用いられている。

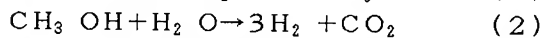
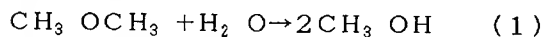
【0004】一方、燃料ガスの原料としては、メタノール以外にも、例えば、天然ガスなど種々の原料が提案されており、なかでも、ジメチルエーテルは、常温において数気圧（例えば、5気圧）に加圧するか、あるいは低温（例えば、-25℃）にすると容易に液化するため、運搬、貯蔵および取り扱い易さの点から、その使用が期待されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ジメチルエーテルを改質して水素を得るために、例えば、上記したCu-Zn系触媒の存在下において、ジメチルエーテルを水蒸気と接触させても、改質により得られる混合ガス中の水素濃度は低く、実用的ではない。

【0006】また、ヨーロッパ公開特許公報（EP-A-754649）には、ジメチルエーテルを、固体酸およびメタノール分解触媒を物理的に混合した触媒の存在下において、水蒸気と下記のように反応させることにより、水素リッチな混合ガスを得る方法が記載されている。

## 【0007】



しかし、このような方法によって得られる混合ガス中の水素濃度は、未だ十分ではなく、燃料電池の燃料ガスとして用いるためには、より水素濃度の高い混合ガスを得ることが望まれている。

【0008】本発明は、上記の事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、ジメチルエーテルを改質して、より水素濃度の高い混合ガスを得ることができるジメチルエーテル改質触媒、および、そのジメチルエーテル改質触媒が用いられている燃料電池装置を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のジメチルエーテル改質触媒は、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸とが含有されていることを特徴としている。

【0010】また、固体酸が、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライトからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、また、固体強酸が、固体化リン酸および／またはヘテロポリ酸であることが好ましい。

【0011】また、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸、および、固体強酸が微細な形状であることが好ましく、とりわけ、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸、および、固体強酸の粒径が2mm以下であることが

好ましい。さらには、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸との体積比が1:3~3:1の範囲にあることが好ましい。

【0012】また、本発明は、上記した本発明のジメチルエーテル改質触媒が用いられ、ジメチルエーテルを改質することにより混合ガスを得る改質装置と、得られた混合ガスが、燃料ガスとして供給される燃料電池とを備えている燃料電池装置をも含んでいる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のジメチルエーテル改質触媒は、ジメチルエーテルを改質して水素リッチな混合ガスを得るために用いられるものであって、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と、固体強酸とが含有されている。

【0014】固体酸としては、例えば、金属酸化物、二元金属酸化物、ゼオライト、金属硫酸塩、金属リン酸塩、陽イオン交換樹脂、固体化硫酸、固体化リン酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。

【0015】金属酸化物としては、例えば、活性アルミナが挙げられ、好ましくは、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナが用いられる。

【0016】二元金属酸化物としては、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ などが挙げられ、好ましくは、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ が用いられる。

【0017】ゼオライトとしては、MFI型ゼオライト(ZSM-5)が好ましく用いられる。

【0018】固体化リン酸としては、例えば、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ などが挙げられる。

【0019】ヘテロポリ酸としては、例えば、 $\text{P-Mo-Cs-SiO}_2$ などが挙げられる。

【0020】これら固体酸は、単独または2種以上併用してもよく、これら固体酸のなかでは、金属酸化物、二元金属酸化物、ゼオライトが好ましく用いられ、活性アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライトがさらに好ましく用いられる。

【0021】このような固体酸は、その形状および大きさは特に制限されないが、微細な形状であることが好ましく、例えば、その粒径が2mm以下のものが好ましく用いられる。このような固体酸は、より具体的には、例えば、乾式法により微粉碎し、ふるいなどにより、0.5~2.0mm、さらには、0.85~1.7mmの粒径に分級したものが好ましく用いられる。

【0022】銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属としては、例えば、銅(Cu)、または、銅(Cu)と、例えば、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)などのうちから選ばれる1種以上の銅を除く遷

移金属が挙げられ、銅を除く遷移金属として、好ましくは、亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)が用いられる。

【0023】そして、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属を固体酸に担持させるには、例えば、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の塩の水溶液に、固体酸を浸漬し、固体酸に銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の塩を含浸させた後、乾燥、焼成すればよい。

【0024】銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の塩としては、例えば、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、テトラアンミン硫酸塩などが挙げられる。また、水溶液は、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の塩の濃度が、例えば、5~50重量%となるように調製される。また、固体酸は、水溶液100重量部に対して、例えば、約150~300重量部の割合で用いられる。なお、含浸時には、水溶液を加熱してもよい。

【0025】そして、含浸後には、乾燥炉などにより、約80~110℃で乾燥して、固体酸に含まれる水分を蒸発させた後、焼成炉などにより、約300~600℃、好ましくは、約400~500℃で焼成して、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の塩を分解除去することにより、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属を固体酸に担持すればよい。なお、この乾燥および焼成は、区別することなく連続して行なってもよい。

【0026】なお、固体酸に対する、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の担持量は、4~20重量%、さらには、5~15重量%であることが好ましい。4重量%より少ないと、十分な触媒活性が得られない場合があり、一方、20重量%を超えると、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属の使用量に対する、触媒活性の向上の効果が少ない場合がある。

【0027】そして、本発明のジメチルエーテル改質触媒は、このようにして得られた、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸に、固体強酸が配合される。

【0028】固体強酸としては、例えば、上記した固体酸のうち、二元金属酸化物、固体化硫酸、固体化リン酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。これら固体強酸は、単独または2種以上併用してもよく、これら固体強酸のなかでは、好ましくは、固体化リン酸および/またはヘテロポリ酸が用いられる。このような固体強酸は、その形状および大きさは特に制限されないが、微細な形状であることが好ましく、例えば、その粒径が2mm以下のものが好ましく用いられる。このような固体強酸は、より具体的には、例えば、乾式法により微粉碎し、ふるいなどにより、0.5~2.0mm、さらには、0.85~1.7mmの粒径に分級したものが好ましく用いられる。また、固体強酸の比表面積は、例えば、固体化リン酸にあっては、10m<sup>2</sup>/g以上、ヘテロポリ酸にあっては、50m<sup>2</sup>/g以上であることが好まし

い。

【0029】銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸と固体強酸との配合割合は、特に制限されないが、その体積比において、1:3~3:1の範囲であることが好ましい。銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸がこれより多いと、ジメチルエーテルからメタノールを生成する反応が遅くなり、また、固体強酸がこれより多いと、メタノールから水素を生成する反応が遅くなる。この範囲において、バランスの良いジメチルエーテルの改質反応が行なわれる。また、配合する方法には制限はなく、公知の方法によって、物理的に攪拌混合すればよい。

【0030】このようにして得られたジメチルエーテル改質触媒は、銅または銅と1種以上の銅を除く遷移金属が担持されている固体酸に、さらに固体強酸が配合されており、ジメチルエーテルを改質して水素リッチな混合ガスを得るための触媒として有効に用いられ、このジメチルエーテル改質触媒の存在下において、ジメチルエーテルを改質すれば、水素濃度の高い混合ガスを得ることができる。

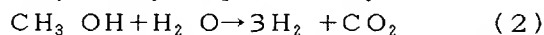
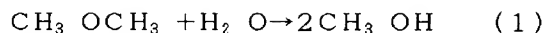
【0031】次に、このようなジメチルエーテル改質触媒が用いられる燃料電池装置について説明する。図1は、本発明の一実施形態としての燃料電池装置を示す全体構成図である。図1において、この燃料電池装置1は、主要構成として、改質装置2、水素分離装置3および燃料電池4を備えており、付帯構成として、ジメチルエーテルタンク5、水タンク6、エアコンプレッサ7などを備えている。

【0032】改質装置2には、配管8を介してジメチルエーテルタンク5が接続されるとともに、配管9を介して水タンク6が接続されている。ジメチルエーテルタンク5には、改質原料となるジメチルエーテルが貯蔵されている。水タンク6には、改質装置2において水蒸気改質を行なうための水が貯蔵されている。そして、改質装置2に、所定の割合において、ジメチルエーテルタンク5からジメチルエーテルが供給されるとともに、水タンク6から水が供給される。

【0033】改質装置2には、加熱器を備える加熱部と、本発明のジメチルエーテルが充填される改質部とが設けられている。改質装置2に供給されたジメチルエーテルと水とは、加熱部において、加熱器により加熱され、ジメチルエーテルが改質温度まで昇温されるとともに、水が気化（水蒸気化）され、次いで、改質部において、ジメチルエーテルが水蒸気改質される。

【0034】この水蒸気改質は、ジメチルエーテルを水蒸気と接触させて、下記の反応により、水素リッチな混合ガスを生成させるものである。なお、この水蒸気改質は、例えば、約250~400℃において行なうことが好ましい。

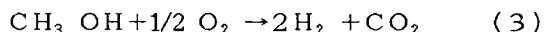
【0035】



なお、この反応においては、その他に、微量であるが一酸化炭素（CO）も生成する。

【0036】また、この改質装置2には、配管10を介してコンプレッサ7が接続されており、この改質部に、コンプレッサ7から空気を供給することにより、水蒸気改質と併せて、下記の反応による、部分酸化による改質を行なってもよい。

【0037】



改質装置2には、配管11を介して水素分離装置3が接続されており、改質部によって生成した水素リッチな混合ガスは、この配管11を介して水素分離装置3に供給される。

【0038】混合ガス中に微量に含まれる一酸化炭素は、アノードの触媒として用いられている白金の触媒毒となるため、この水素分離装置3において除去される。水素分離装置3には、例えば、PtまたはPt-Ru触媒などが充填されており、一酸化炭素は、触媒の存在下において酸化除去される。

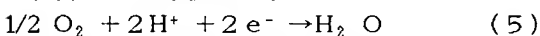
【0039】水素分離装置3には、配管12を介して燃料電池4が接続されており、一酸化炭素が除去された混合ガスは、燃料ガスとして、この配管12を介して燃料電池4に供給される。

【0040】燃料電池4は、固体高分子型燃料電池であって、単位セルが複数積層されたスタック構造とされている。なお、この燃料電池4には、配管13を介してエアコンプレッサ7が接続されており、エアコンプレッサ7から配管13を介して空気が供給されている。

【0041】単位セルは、パーフルオロスルホン酸膜などのプロトン導電性の固体高分子膜が、白金が担持されるアノードおよびカソードによって挟まれたサンドイッチ構造とされており、アノードにおいては、水素分離装置3から配管12を介して供給される燃料ガス中の水素が、



の反応により、プロトンと電子とを生成し、生成されたプロトンが固体高分子膜を通過してカソードに向かうとともに、電子が図示しない外部回路に流出される。また、カソードにおいては、エアコンプレッサ7から配管13を介して供給される空気中の酸素が、固体高分子膜を移動してきたプロトンおよび外部回路から流入される電子と、次のように反応して、



水を生じ、その結果、起電力が発生する。

【0042】本実施形態の燃料電池装置1では、改質装置2において、本発明のジメチルエーテル改質触媒が用いられているので、改質装置2においては、水素濃度の高い混合ガスが生成され、この水素濃度の高い混合ガス

が燃料ガスとして、燃料電池4に供給されるので、燃料電池4において、効率のよい発電を達成することができる。

#### 【0043】

【実施例】以下に本発明のジメチルエーテル改質触媒を、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明のジメチルエーテル改質触媒は、何ら実施例に限定されるものではない。

#### 【0044】実施例1

市販の $\gamma$ -アルミナ(比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ )の円柱状成形品( $3.2\text{mm}\phi\times 3.2\text{mmL}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するアルミナ粒を得て、これを $92\text{g}$ 秤量した。また、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $30.4\text{g}$ を秤量し、蒸留水で溶解することにより、 $45\text{重量}\%$ の硝酸銅水溶液を調製した。この水溶液に、秤量した $\gamma$ -アルミナを加え、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ に加熱して硝酸銅を含浸させた。次いで、乾燥炉にて $100^\circ\text{C}$ で水分を蒸発させた後、 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、硝酸を分解除去することにより、 $8\text{重量}\%$ の銅が担持されたアルミナ粒を得た。また、市販の固体化リン酸( $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $25\%$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $65\%$ )、 $\text{TiO}_2$  ( $10\%$ )、比表面積 $30\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有する固体化リン酸粒を得た。そして、銅担持アルミナ粒 $58\text{mL}$ と固体化リン酸粒 $58\text{mL}$ とを混合することにより、銅担持アルミナ-固体化リン酸の混合触媒を得た。

#### 【0045】実施例2

市販の固体化リン酸( $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $35\%$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $65\%$ )、比表面積 $12\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有する固体化リン酸粒を得た。そして、実施例1と同様の操作により得られた銅担持アルミナ粒 $58\text{mL}$ と、この固体化リン酸粒 $58\text{mL}$ とを混合することにより、銅担持アルミナ-固体化リン酸の混合触媒を得た。

#### 【0046】実施例3

市販のヘテロポリ酸( $\text{P}$  ( $0.6\%$ )、 $\text{Mo}$  ( $23.5\%$ )、 $\text{Cs}$  ( $5.8\%$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $47.2\%$ )、比表面積 $90\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するヘテロポリ酸粒を得た。そして、実施例1と同様の操作により得られた銅担持アルミナ粒 $58\text{mL}$ と、このヘテロポリ酸粒 $58\text{mL}$ とを混合することにより、銅担持アルミナ-ヘテロポリ酸の混合触媒を得た。

#### 【0047】実施例4

銅担持アルミナ粒 $29\text{mL}$ と、ヘテロポリ酸粒 $86\text{mL}$

とを混合した以外は、実施例3と同様の操作によって、銅担持アルミナ-ヘテロポリ酸の混合触媒を得た。

#### 【0048】実施例5

銅担持アルミナ粒 $86\text{mL}$ と、ヘテロポリ酸粒 $29\text{mL}$ とを混合した以外は、実施例3と同様の操作によって、銅担持アルミナ-ヘテロポリ酸の混合触媒を得た。

#### 【0049】実施例6

市販のシリカ-アルミナ( $\text{SiO}_2$   $82\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $13\%$ 、比表面積 $400\text{m}^2/\text{g}$ )の円柱状成形品( $3.2\text{mm}\phi\times 3.2\text{mmL}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するシリカ-アルミナ粒を得て、これを $92\text{g}$ 秤量した。また、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $30.4\text{g}$ を秤量し、蒸留水で溶解することにより、 $45\text{重量}\%$ の硝酸銅水溶液を調製した。この水溶液に、秤量したシリカ-アルミナを加え、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ に加熱して硝酸銅を含浸させた。次いで、乾燥炉にて $100^\circ\text{C}$ で水分を蒸発させた後、 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、硝酸を分解除去することにより、 $8\text{重量}\%$ の銅が担持されたシリカ-アルミナ粒を得た。また、市販のヘテロポリ酸( $\text{P}$  ( $0.6\%$ )、 $\text{Mo}$  ( $23.5\%$ )、 $\text{Cs}$  ( $5.8\%$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $47.2\%$ )、比表面積 $90\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するヘテロポリ酸粒を得た。銅担持シリカ-アルミナ粒 $58\text{mL}$ と、このヘテロポリ酸粒 $58\text{mL}$ とを混合することにより、銅担持シリカ-アルミナ-ヘテロポリ酸の混合触媒を得た。

#### 【0050】実施例7

市販のMF I型ゼオライト(比表面積 $360\text{m}^2/\text{g}$ )を、押出成形した後、さらに切断することにより、 $1.6\text{mm}\phi\times 7\text{mmL}$ のペレット形状として成形し、これを乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するゼオライト粒を得て、これを $92\text{g}$ 秤量した。また、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $30.4\text{g}$ を秤量し、蒸留水で溶解することにより、 $45\text{重量}\%$ の硝酸銅水溶液を調製した。この水溶液に、秤量したゼオライトを加え、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ に加熱して硝酸銅を含浸させた。次いで、乾燥炉にて $100^\circ\text{C}$ で水分を蒸発させた後、 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、硝酸を分解除去することにより、 $8\text{重量}\%$ の銅が担持されたゼオライト粒を得た。また、市販のヘテロポリ酸( $\text{P}$  ( $0.6\%$ )、 $\text{Mo}$  ( $23.5\%$ )、 $\text{Cs}$  ( $5.8\%$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $47.2\%$ )、比表面積 $90\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ )を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{mm}$ および $0.85\text{mm}$ のふるいにて分級し、 $1.7\sim 0.85\text{mm}$ の粒径を有するヘテロポリ酸粒を得た。そして、銅担持ゼオライト粒 $58\text{mL}$ と、このヘテロポリ酸粒 $58\text{mL}$ とを混合することにより、銅担持ゼオライト-ヘテロポリ酸の混合触媒を得

た。

#### 【0051】比較例1

市販の銅系触媒 ( $\text{CuO}$  37%、比表面積  $40\text{ m}^2/\text{g}$ ) の円柱状成形品 ( $3.2\text{ mm}\phi \times 3.2\text{ mmL}$ ) を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{ mm}$  および  $0.85\text{ mm}$  のふるいにて分級し、 $1.7 \sim 0.85\text{ mm}$  の粒径を有する銅系触媒粒を得て、これを  $26\text{ g}$  秤量した。また、市販の $\gamma$ -アルミナ (比表面積  $200\text{ m}^2/\text{g}$ ) の円柱状成形品 ( $3.2\text{ mm}\phi \times 3.2\text{ mmL}$ ) を乾式粉碎し、目の粗さが、 $1.7\text{ mm}$  および  $0.85\text{ mm}$  のふるいにて分級し、 $1.7 \sim 0.85\text{ mm}$  の粒径を有するアルミナ粒を得て、これを  $64\text{ g}$  秤量した。そして、銅系触媒粒およびアルミナ粒を混合することにより、銅-アルミナの混合触媒を得た。

#### 【0052】評価

実施例／ 比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
銅の使用量 (g)	3.8	3.8	3.8	1.9	5.7	3.8	3.8	7.6
触媒体積 (mL)	115	115	115	115	115	115	115	115
水素濃度 (体積%)	67.2	66.8	69.1	58	69.3	67.6	68.2	57.2
CO濃度 (体積%)	1.6	1.6	1.6	2.4	1.5	1.9	2.1	2.4
DME改質率 (%)	86	85	90	67	91	89	98	59

【0055】表1から明らかなように、実施例1～7は、比較例1に比べて、銅の使用量に対する水素濃度の割合が高くなっていることがわかる。

#### 【0056】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のジメチルエーテル改質触媒は、ジメチルエーテルを改質して水素リッチな混合ガスを得るための触媒として有効に用いられ、このジメチルエーテル改質触媒の存在下において、ジメチルエーテルを改質すれば、水素濃度の高い混合ガスを得ることができる。

【0057】そして、このような本発明ジメチルエーテ

ル改質触媒が、改質装置において用いられている燃料電池装置では、水素濃度の高い混合ガスを燃料ガスとして燃料電池に供給することができるので、燃料電池において、効率のよい発電を達成することができる。

#### 【0053】反応装置条件：

DME (気体) 流量： $0.5\text{ L}/\text{min}$

$\text{H}_2\text{O}$  (液体) 流量： $3\text{ mL}/\text{min}$

床内温度： $350^\circ\text{C}$

#### 【0054】

#### 【表1】

ル改質触媒が、改質装置において用いられている燃料電池装置では、水素濃度の高い混合ガスを燃料ガスとして燃料電池に供給することができるので、燃料電池において、効率のよい発電を達成することができる。

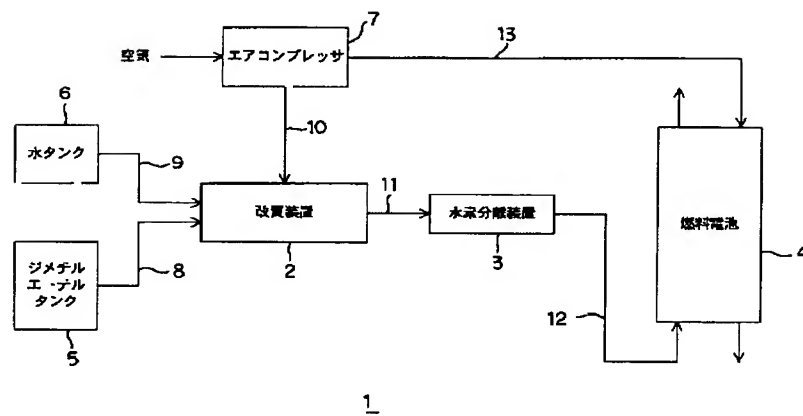
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態としての燃料電池装置を示す全体構成図である。

#### 【符号の説明】

- 1 燃料電池装置
- 2 改質装置
- 4 燃料電池

【図1】




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 01 B 3/32		C 01 B 3/32	Z
		3/40	
C 07 C 29/10		C 07 C 29/10	
		31/04	
		43/04	D
H 01 M 8/06		H 01 M 8/06	G
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 4G040 EA01 EC01 EC08  
 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02B  
 BA03A BA03B BA04B BA07A  
 BA07B BA45A BC06B BC29A  
 BC31A BC31B BC59B BD07A  
 BD07B CC32  
 4H006 AA02 AC41 BA05 BA14 BA16  
 BA18 BA35 BA68 BA71 BA75  
 FE11  
 4H039 CA60 CG30  
 5H027 AA06 BA01